

水质—钙和镁总量的测定—EDTA 滴定法

本方法等效采用 ISO 6059—1984《水质钙与镁总量的测定 EDTA 滴定法》。

1 范围

本方法规定用 EDTA 滴定法测定地下水和地面水中钙和镁的总量。本方法不适用于含盐量高的水，诸如海水。本方法测定的最低浓度为 0.05mmol/L。

2 原理

在 pH10 的条件下，用 EDTA 溶液络合滴定钙和镁离子。铬黑 T 作指示剂，与钙和镁生成紫红或紫色溶液。滴定中，游离的钙和镁离子首先与 EDTA 反应，跟指示剂络合的钙和镁离子随后与 EDTA 反应，到达终点时溶液的颜色由紫变为天蓝色。

3 试剂

分析中只使用公认的分析纯试剂和蒸馏水，或纯度与之相当的水。

3.1 缓冲溶液(pH=10)。

3.1.1 称取 1.25g EDTA 二钠镁($C_{10}H_{12}N_2O_8Na_2Mg$)和 16.9g 氯化铵(NH_4Cl)溶于 143mL 浓的氨水($NH_3 \cdot H_2O$)中，用水稀释至 250mL。因各地试剂质量有出入，配好的溶液应按 3.1.2 方法进行检查和调整。

3.1.2 如无 EDTA 二钠镁，可先将 16.9g 氯化铵溶于 143mL 氨水。另取 0.78g 硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)和 1.179g EDTA 二钠二水合物($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)溶于 50mL 水，加入 2mL 配好的氯化铵、氨水溶液和 0.2g 左右铬黑 T 指示剂干粉(3.4)。此时溶液应显紫红色，如出现天蓝色，应再加入极少量硫酸镁使变为紫红色。逐滴加入 EDTA 二钠溶液(3.2)直至溶液由紫红转变为天蓝色为止(切勿过量)。将两溶液合并，加蒸馏水定容至 250mL。如果合并后，溶液又转为紫色，在计算结果时应减去试剂空白。

3.2 EDTA 二钠标准溶液： $\approx 10\text{mmol/L}$ 。

3.2.1 制备

将一份 EDTA 二钠二水合物在 80°C 干燥 2h，放入干燥器中冷至室温，称取 3.725g 溶于水，在容量瓶中定容至 1000mL，盛放在聚乙烯瓶中，定期校对其浓度。

3.2.2 标定

按第 6 章的操作方法，用钙标准溶液(3.3)标定 EDTA 二钠溶液(3.2.1)。取 20.0mL 钙标准溶液(3.3)稀释至 50mL

3.2.3 浓度计算

EDTA 二钠溶液的浓度 $c_1(\text{mmol/L})$ 用式(1)计算：

$$c_1 = \frac{c_2 V_2}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中： c_2 ——钙标准溶液(3.3)的浓度，mmol/L；

V_2 ——钙标准溶液的体积，mL；

V_1 ——标定中消耗的 EDTA 二钠溶液体积，mL。

3.3 钙标准溶液： 10mmol/L 。

将一份碳酸钙($CaCO_3$)在 150°C 干燥 2h，取出放在干燥器中冷至室温，称取 1.001g 于 50mL 锥形瓶中，用水润湿。逐滴加入 4mol/L 盐酸至碳酸钙全部溶解，避免滴入过量酸。加 200mL 水，煮沸数分钟赶除二氧化碳，冷至室温，加入数滴甲基红指示剂溶液(0.1g 溶于 100mL 60%乙醇)，逐滴加入 3mol/L 氨水至变为橙色，在容量瓶中定容至 1000mL。此溶液 1.00mL 含 0.4008mg(0.01mmol)钙。

3.4 铬黑 T 指示剂。

将 0.5g 铬黑 T [$\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{N}:\text{N}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{Na}$, 又名媒染黑 11, 学名: 1—(1—羟基—2—萘基偶氮)—6—硝基—2—萘酚—4—磺酸钠盐, sodium salt of 1-(1-hydroxy-2-naphthylazo)-6-nitro-2-naphthol-4-sulfonic acid] 溶于 100mL 三乙醇胺 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$], 可最多用 25mL 乙醇代替三乙醇胺以减少溶液的粘性, 盛放在棕色瓶中。或者, 配成铬黑 T 指示剂干粉, 称取 0.5g 铬黑 T 与 100g 氯化钠 (NaCl , GB1266—77) 充分混合, 研磨后通过 40~50 目, 盛放在棕色瓶中, 紧塞。

3.5 氢氧化钠: 2mol/L 溶液。

将 8g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于 100mL 新鲜蒸馏水中。盛放在聚乙烯瓶中, 避免空气中二氧化碳的污染。

3.6 氰化钠 (NaCN)。

注: 氰化钠是剧毒品, 取用和处置时必须十分谨慎小心, 采取必要的防护。含氰化钠的溶液不可酸化。

3.7 三乙醇胺 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$]。

4 仪器

常用的实验室仪器及:

滴定管、50mL, 分刻度至 0.10mL。

5 采样和样品保存

采集水样可用硬质玻璃瓶(或聚乙烯容器), 采样前先将瓶洗净。采样时用水冲洗 3 次, 再采集于瓶中。

采集自来水及有抽水设备的井水时, 应先放水数分钟, 使积留在水管中的杂质流出, 然后将水样收集于瓶中。采集无抽水设备的井水或江、河、湖等地面水时, 可将采样设备浸入水中, 使采样瓶口位于水面下 20~30cm, 然后拉开瓶塞, 使水进入瓶中。

水样采集后(尽快送往实验室), 应于 24h 内完成测定。否则, 每升水样中应加 2mL 浓硝酸作保存剂(使 pH 降至 1.5 左右)。

6 操作步骤

6.1 试样的制备

一般样品不需预处理。如样品中存在大量微小颗粒物, 需在采样后尽快用 0.45 μm 孔径滤器过滤。样品经过滤, 可能有少量钙和镁被滤除。

试样中钙和镁总量超出 3.6mmol/L 时, 应稀释至低于此浓度, 记录稀释因子 F。

如试样经过酸化保存, 可用计算量的氢氧化钠溶液(3.5)中和。计算结果时, 应把样品或试样由于加酸或碱的稀释考虑在内。

6.2 测定

用移液管吸取 50.0mL 试样于 250mL 锥形瓶中, 加 4mL 缓冲溶液(3.1)和 3 滴铬黑 T 指示剂溶液或 50~100mg 指示剂干粉(3.4), 此时溶液应呈紫红或紫色, 其 pH 值应为 10.0 ± 0.1 。为防止产生沉淀, 应立即在不断振摇下, 自滴定管加入 EDTA 二钠溶液(3.2), 开始滴定时速度宜稍快, 接近终点时应稍慢, 并充分振摇, 最好每滴间隔 2~3s, 溶液的颜色由紫红或紫色逐渐转为蓝色, 在最后一点紫的色调消失, 刚出现天蓝色时即为终点, 整个滴定过程应在 5min 内完成。记录消耗 EDTA 二钠溶液体积的毫升数。

如试样含铁离子为 30mg/L 或以下, 在临滴定前加入 250mg 氰化钠(3.6), 或数毫升三乙醇胺(3.7)掩蔽。氰化物使锌、铜、钴的干扰减至最小。加氰化物前必须保证溶液呈碱性。

试样如含正磷酸盐和碳酸盐, 在滴定的 pH 条件下, 可能使钙生成沉淀, 一些有机物可能干扰测定。

如上述干扰未能消除, 或存在铝、钡、铅、锰等离子干扰时, 需改用原子吸收法测定。

7 结果计算

钙和镁总量 $c(\text{mmol/L})$ 用式(2)计算:

$$c = \frac{c_1 V_1}{V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中: c_1 ——EDTA 二钠溶液浓度, mmol/L;

V_1 ——滴定中消耗 EDTA 二钠溶液的体积, mL;

V_0 ——试样体积, mL。

如试样经过稀释, 采用稀释因子 F 修正计算。

关于硬度的计算, 见附录 A。1 mmol/L 的钙镁总量相当于 100.1mg/L 以 CaCO_3 表示的硬度。

8 精密度

本方法的重复性为 $\pm 0.04\text{mmol/L}$, 约相当于 ± 2 滴 EDTA 二钠溶液。

9 参考文献

GB7477-87。

附录 A: 水硬度的概念 (参考件)

硬度, 不同国家有不同的定义概念, 如总硬度、碳酸盐硬度、非碳酸盐硬度。

A.1 定义

A.1.1 总硬度——钙和镁的总浓度。

A.1.2 碳酸盐硬度——总硬度的一部分, 相当于跟水中碳酸盐及重碳酸盐结合的钙和镁所形成的硬度。

A.1.3 非碳酸盐硬度——总硬度的另一部分, 当水中钙和镁含量超出与它们结合的碳酸盐和重碳酸盐含量时, 多余的钙和镁就跟水中氯化物、硫酸盐、硝酸盐结成非碳酸盐硬度。

A.2 硬度的表示方法

A.2.1 德国硬度——1 德国硬度相当于 CaO 含量为 10mg/L 或为 0.178mmol/L。

A.2.2 英国硬度——1 英国硬度相当于 CaCO_3 含量为 1 格令/英加仑, 或为 0.143mmol/L。

A.2.3 法国硬度——1 法国硬度相当于 CaCO_3 含量为 10mg/L 或为 0.1mmol/L。

A.2.4 美国硬度——1 美国硬度相当于 CaCO_3 含量为 1mg/L 或为 0.01mmol/L。

A.3 硬度换算表

			德 国	英 国	法 国	美 国
mmol/L			DH	Clark	degreeF	mg/L
德国	mmol/L	1	5.61	7.02	10	100
	DH	0.178	1	1.25	1.78	17.8
英国	Clark	0.143	0.08	1	1.43	14.3
法国	degreeF	0.1	0.56	0.70	1	10
美国	mg/L	0.01	0.056	0.070	0.1	1